

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/059995 A1

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, G11B 5/73, H05K 1/03,  
H01G 4/18, B41M 5/26, B42D 15/10 // C08L 67:02

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00076

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 8 日 (08.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-3502 2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002) JP  
特願2002-3503 2002 年 1 月 10 日 (10.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式  
会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666  
東京都 中央区 日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 町田 哲也  
(MACHIDA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒520-0842 滋賀県 大津  
市 園山 2-1 5-1 晴園寮 4 5 1 Shiga (JP). 前川 茂

俊 (MAEKAWA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪  
府 高槻市 古曽部町 1 丁目 9 番地 1 Osaka (JP). 東大  
路 卓司 (HIGASHIOJI, Takuji) [JP/JP]; 〒607-8088 京  
都府 京都市 山科区 竹鼻地蔵寺南町 1 6-A 2-2 2  
Kyoto (JP). 恒川 哲也 (TSUNEKAWA, Tetsuya) [JP/JP];  
〒520-2134 滋賀県 大津市 瀬田 5 丁目 3 3-9 Shiga  
(JP).

(74) 代理人: 佐藤 謙二 (SATO, Kenji); 〒520-8558 滋賀県 大  
津市 園山 1 丁目 1 番 1 号 株式会社東レアイ・ピー・  
イー 滋賀支所内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED THERMOPLASTIC RESIN FILM

(54) 発明の名称: 二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

(57) Abstract: A film excellent in heat resistance, dimensional stability to heat, and mechanical properties, especially a film capable of satisfying requirements such as higher strength necessary for base-film thickness reduction, improved dimensional stability to heat and improved mechanical properties in use atmospheres, and enhanced heat resistance and improved dimensional stability to heat which meet the needs of the electrical and electronic fields for size reduction and multi-function. It is obtained by incorporating transition metal oxide particles into a thermoplastic resin and forming the composition into a film which is a biaxially oriented thermoplastic film having a melting point higher than that of the thermoplastic resin used. Preferably, when the biaxially oriented thermoplastic resin film is analyzed with a differential scanning calorimeter (DSC), the difference between the peak temperature for the quantity of heat of fusion in the 1st run (melting point  $T_1$ ) and the peak temperature for the quantity of heat of fusion in the 2nd run (melting point  $T_2$ ) satisfies the following relationship.  $2^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \leq 30^{\circ}\text{C}$  Alternatively, the biaxially oriented thermoplastic resin film containing transition metal oxide particles incorporated therein is regulated so as to have a coefficient of in-plane orientation of 0.120 or higher and lower than 0.280.

[続葉有]

WO 03/059995 A1





(57) 要約:

耐熱性、熱寸法安定性、機械特性に優れたフィルム、特にベースフィルムの薄膜化に伴う高強度化、使用環境下での熱寸法安定性、機械特性向上および電気、電子分野の小型化、多機能化のニーズに伴う高耐熱性、熱寸法安定性向上などの要求特性を満足させ得るフィルムを得るために、熱可塑性樹脂に遷移金属酸化物粒子を配合し、製膜して二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとし、そのフィルムの融点を、使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高くする。好ましくは、その二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの示差走査熱量計（DSC）測定による1st runの融解熱量のピーク温度（融点 $T_1$ ）および2nd runの融解熱量のピーク温度（融点 $T_2$ ）の差が次式

$$2^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \leq 30^{\circ}\text{C}$$

を満足するようにする。または、遷移金属酸化物粒子を配合した二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの面配向係数を0.120以上0.280未満にする。

## 明 細 書

## 二軸配向熱可塑性樹脂フィルム

## 5 技術分野

本発明は品質を大幅に向上させた二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関する。さらに詳しくは、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れ、磁気記録媒体用、回路材料用、コンデンサー用、熱転写リボン用、カード用などの各種工業材料用のフィルムとして適した二軸配向熱可塑性樹脂フィルムに関するものである。

## 背景技術

プラスチックフィルムは、その強度、耐久性、透明性、柔軟性、表面特性の付与などの特性を活かして、磁気記録用、農業用、包装用、建材用などの大量に需要のある分野で用いられている。中でも、二軸配向ポリエステルフィルムは、その優れた機械的特性、熱的特性、電気的特性および耐薬品性のために、様々な分野で利用されており、特に磁気記録用途としての有用性は、他のフィルムの追従を許さない。しかし、用途によってはポリエステルフィルムでは寸法安定性や耐熱性が十分ではなく、各種工業材料用フィルムへの適用に際して限界があった。例えば磁気記録用途では、小型化および長時間記録化のために薄膜化および高密度記録化が進められており、ベースフィルムの高強度化、使用環境下での形態安定性および熱寸法安定性の改善に対する要求がますます高まっている。また、回路材料用途などでは、電気、電子分野の小型化、多機能化のニーズから耐熱性、熱寸法安定性、機械強度、耐薬品性等が高次元でバランスしたフィルムの要求が厳しくなっている。

また、従来からポリエステルに粒子を含有させて繊維や樹脂成形品を高強力化させる方法が検討され、粒径が100nm以下の金属酸化物の微粒子を繊維中に含有させ、繊維の強度並びに寸法安定性を向上させたもの（特開平1-1928

20号公報)、ポリエステル系樹脂中にグリコール類が配位した金属錯体を重合添加し、金属単体への還元により、パラジウム等の金属微粒子をポリマー中に微分散させ、樹脂成型品を高弾性率化したもの(特開平10-298409号公報)などが提唱されている。しかし、これらの技術をフィルムに適用した例はなく、本発明のようにフィルムの融点を上昇させ、フィルムの耐熱性、熱寸法安定性の向上を目的とするものではなかった。

また、二軸配向ポリエステルフィルム中に粒子を含有させる方法が検討され、粒径が300nm未満である元素周期表第5、第6周期元素の酸化物粒子を含有したもの(例えば特開平3-115437号公報)などがあるが、これらは主にフィルム表面形成を目的としており、耐スクラッチ性向上を目的として提唱されているものであり、フィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の向上を目的とするものではない。

本発明の目的は、かかる問題点を解決し、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた高品質の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを提供することである。中でも、各種用途において重要視されてきた実用特性、例えば、磁気記録用途における走行耐久性、回路材料用途における加工時の平面性や反り、コンデンサー用途における耐熱性、リボン用途における印字ズレ、カード用途における回路のズレなどを大幅に改良する二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを提供することである。

## 20 発明の開示

上記目的を達成するために鋭意検討した結果、遷移金属酸化物粒子を特定の分散状態で配合すると、熱可塑性樹脂と粒子との間で相互作用が飛躍的に高まり、分子鎖/粒子間で架橋構造を形成するため、高温での貯蔵弾性率が向上し、融点が上昇して、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れ、各種フィルム用途で有用な工業的に優れたフィルムを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点が使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高いことを特徴

とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルムである。また、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、二軸配向フィルムの示差走査熱量計（DSC）測定による 1st run の融解熱量のピーク温度（融点  $T_1$ ）および 2nd run の融解熱量のピーク温度（融点  $T_2$ ）の差が下記式（1）

$$2^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \leq 30^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

を満足することを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルムである。また、熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンの中から選ばれる少なくとも 1 種を主たる成分とする樹脂であることを特徴とし、熱可塑性樹脂がポリエステルの場合、面配向係数が 0.120 以上、0.280 未満であることを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、上記の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする磁気記録媒体、回路材料、コンデンサー、熱転写リボン、カードである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、熱可塑性樹脂と遷移金属酸化物粒子とを主たる成分としてなるフィルムである。

熱可塑性樹脂は特に限定されないが、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリアリレート、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール、弗素樹脂などの中から選ばれる少なくとも 1 種を主たる成分として使用することができる。主たる成分としては、50 重量%以上が好ましく、より好ましくは 70 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上である。本発明の効果発現の観点でポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンがフィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性向上の点で好ましく、ポリエステル、ポリフェニレン

スルフィドが特に好ましい。

ポリエステルは特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン-2, 6-ナフタレート、ヘキサメチレンテレフタレート、シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、エチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ブチレンテレフタレート、ブチレン-2, 6-ナフタレート、ブチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位を主たる構成成分とする場合に、本発明の効果がより顕著となるので好ましい。主たる構成成分としては、50重量%以上が好ましく、より好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上である。また、液晶性ポリエステル樹脂の場合、例えば米国特許第4552948号に記載されたような公知の液晶性ポリエステルを用いることができる。すなわち、パラヒドロキシ安息香酸(HBA)成分を主メソゲンとして40~90重量%含有し、しかも流動性改良のために4, 4'-ジヒドロキシビフェニル(DHB)を含んだ液晶性ポリエステルが好ましい。メソゲンの含有形式は、ランダム共重合、ブロック共重合、ブランチ共重合、およびそれらの組み合わせ複合共重合など任意の形式でよいが、本発明の場合、ポリエチレンテレフタレート(PET)あるいはポリエチレンナフタレート(PEN)/HBA/DHB/イソフタル酸(IPA)あるいはテレフタル酸(TPA)等からなる液晶性樹脂、HBA/6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸を主成分とする共重合体、HBA/4, 4'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸、イソフタル酸との共重合体、HBA/ハイドロキノン(HQ)/セバシン酸(SA)との共重合体などが好ましい。これらは、市販のものを使用することができ、例えば東レ株式会社製シベラス、上野製薬株式会社製UENO-LCPなどを用いることができる。本発明では、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと称す)および/またはポリエチレンナフタレート(以下PENと称す)を主たる成分とするポリエステルの場合、機械特性、寸法安定性、生産性の点から特に好ましい。また、本発明の目的を阻害しない範囲内で複数のポリマをブレンドしてもかまわない。

本発明でいうポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂とは、ポリマー

(P)ーフェニレンスルフィドを70モル%以上含む樹脂をいう。該値未満の組成物では耐熱性、寸法安定性および機械特性などの諸特性において劣ったものしか得られないためである。該樹脂は、ポリーメタ(m)ーフェニレンスルフィドポリマーや、アリール基、ビフェニル基、ターフェニル基、ビニレン基、カーボネート基などを有した他のモノマーを少量、例えば30モル%未満の範囲で任意の形態で共重合、混合させたものでもよい。

PPS樹脂の分子は、直鎖・線状の分子量5万以上の高分子であるのが好ましいが、必ずしもこれにはこだわるものではなく、分岐鎖を有した高分子でも、あるいは一部架橋構造を有したものであってもよい。

10 また、PPS樹脂中に含まれる低分子量オリゴマーは、ジフェニルエーテルなどの溶媒で洗浄することにより除去できるが、沸騰キシレンでの36時間の抽出でオリゴマー量としては1.5重量%以下となるようにすることが好ましい。

これらのPPS樹脂の製造方法としては、米国特許第3354129号明細書に記載の方法などが参考になる。

15 本発明に用いられるポリエステル原料の固有粘度は、製膜性、粒子との混練性、溶融押出時の分解性等の観点から好ましくは0.55~2.0dl/g、より好ましくは0.6~1.4dl/g、最も好ましくは0.70~1.0dl/gである。

20 また、ポリフェニレンスルフィド原料の溶融粘度は、500~30000ポイズが好ましく、より好ましくは1000~15000ポイズであり、さらに好ましくは、2000~10000ポイズである。

25 また、本発明でいう遷移金属酸化物粒子は特に限定されないが、元素周期表VA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族の遷移金属酸化物粒子が好ましく、より好ましくは、元素周期表第4周期のVA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族の遷移金属酸化物粒子である。例えば、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化テクネチウム、酸化ルテニウム、酸化ロジウム、酸化パラジウム、酸化銀の粒子などを用いることができるが、本発明のフィルムにおいては、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅などが好ましく、特に好ましくは元素周期表第4周期の酸化銅、

黄酸化鉄が、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性、品質の安定性の観点から最も好ましい。また、遷移金属酸化物粒子を構成する主たる成分としては、酸化銅であることが好ましい。この場合、粒子に占める酸化銅の含有量は50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。また、酸化銅粒子を用いる場合、酸化第一銅、酸化第二銅のいずれでもかまわないが、酸化第二銅の場合、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性、品質の安定性の観点から好ましい。酸化銅中、酸化第二銅が占める重量分率は、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。また、含有される粒子は2種類以上併用してもかまわない。また含有される粒子の形状は球状、針状、板状のいずれでもよいが特に限定されない。フィルム表面の平滑性の観点からは球状が好ましい。

また、これらの遷移金属酸化物粒子は市販のものを使用できる。例えば、Nanophas社製Nanotekなどを用いることができ、より好ましくは、これらの粒子に表面処理を施すことによって、より本発明の目的のフィルムを得ることが可能となる。

また、本発明の遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径は、3～120nmの範囲であることが好ましい。フィルム中における粒子の平均一次粒径が該範囲内であるためには、樹脂に添加するときに、平均一次粒径が3～120nmである遷移金属酸化物粒子を用いればよい。平均一次粒径が上記範囲よりも小さいものは、工業的に得られ難い。また、上記範囲よりも大きいとフィルムの延伸性に劣り、製膜工程においてフィルム破れが起こりやすい。好ましくは5～100nmの範囲であり、最も好ましくは10～50nmの範囲である。

本発明のフィルムにおいて、フィルム中に存在する遷移金属酸化物粒子は、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性、製膜安定性およびフィルム表面の粗大突起の観点から粒子の平均二次粒径が3～250nmの範囲が好ましい。平均二次粒径を上記範囲より小さくすることは通常困難である。また、上記範囲よりも大きいと製膜安定性が低下しやすく、高密度磁気テープなど適用する用途によっては、フィルム表面の粗大突起となる場合があるため注意すべきである。さらに好ましくは、5～150nmの範囲であり、最も好ましくは10～100nmの範囲で



ある。

本発明において、熱可塑性樹脂フィルム中における、遷移金属酸化物粒子の含有量は、フィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の観点から0.001～5重量%が好ましい。さらに好ましくは0.02～2重量%であり、最も好ましくは0.1～1.5重量%である。含有量が上記範囲未満であるとフィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性が十分高められない。また、含有量が上記範囲を越えると、粒子が凝集し、さらには、製膜押出し時に吐出が不安定となり、フィルム破れが起こりやすくなるため好ましくない。

本発明で用いる遷移金属酸化物粒子は、必要に応じて基材樹脂との親和性を高めるためや凝集をコントロールする目的で、例えばシランカップリング、チタンカップリング処理などによって粒子表面処理を行ってもよい。また、有機処理によって粒子表面をコートしてもよい。また、フィルムの特性を損なわない範囲内であれば、本発明の遷移金属酸化物粒子とは異なる無機粒子、有機粒子、その他の各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤や不活性粒子などを添加してもかまわない。無機粒子の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第3カルシウム、リン酸第2カルシウム、リン酸第1カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるわけではない。また、これらは目的に応じて2種以上用いてもかまわない。有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系及びアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系及びメタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、シリコーン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらの粒子の粒径、配合量、形状などは用途、目的に応じて選ぶことが可能であるが、通常は、平均粒子径としては0.01  $\mu\text{m}$ 以上、3  $\mu\text{m}$ 以下さらに好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 以下、配合量としては、0.001重量%以上、5重量%以下が本発明の目的の面からも好ましい。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点は、使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高いことが重要である。融点は、少なくとも使用する熱可塑性樹脂の融点よりも1℃以上高いことが好ましく、2℃以上高いことがより好ましい。二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点は、示差走査熱量計（DSC）測定による1st runの融解熱量のピーク温度（融点 $T_1$ ）によって測定できる。また、使用する熱可塑性樹脂の融点は、DSC測定による2nd run測定の融解熱量のピーク温度（融点 $T_2$ ）によって測定できる。また、本発明の場合、DSC測定による1st runの融解熱量ピーク温度（融点 $T_1$ ）および2nd run測定の融解熱量のピーク温度（融点 $T_2$ ）の差が下記式（1）

$$2^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \leq 30^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

を満足することが重要であり、より好ましくは3℃以上25℃以下の範囲であり、最も好ましくは5℃以上20℃以下の範囲である。

ただし、使用する熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドなどのように分子鎖が一部架橋構造を有するような樹脂の場合、上記式（1）において、より好ましくは5℃以上30℃以下であり、最も好ましくは12℃以上25℃以下である。

上記式（1）において融点の差が2℃以上の場合、本発明で想定している各用途において実用特性が十分に向上する。また、融点の差を30℃を超える値とすることは、工業的に難しい。

本発明において、二軸配向熱可塑性樹脂フィルム中に存在する遷移金属酸化物粒子は、3μm以上の粗大凝集物が30個/100cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。好ましくは、20個/100cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10個/100cm<sup>2</sup>以下である。3μm以上の粗大凝集物がフィルム中に30個/100cm<sup>2</sup>より多く存在する場合、製膜押出し時にフィルターに目づまりをおこし、破れが多発して製膜性が低下する場合があるので注意が必要である。また、粗大凝集物が存在すると特に高密度磁気記録用途において、電磁変換特性、エラーレートが大幅に低下し、実用に供し得るフィルムが難しくなる。

遷移金属酸化物粒子に含まれる塩素の含有量（塩素濃度ともいう）は0.001～10重量%の範囲であることが好ましい。10重量%より大きいとフィルムの耐熱性、熱寸法安定性および機械特性を向上させにくくなるので注意が必要で

ある。さらに好ましくは0.005～5重量%の範囲であり、最も好ましくは0.01～1重量%の範囲である。

本発明のフィルムにおいて、二軸配向熱可塑性樹脂フィルム中に存在するボイドの面積比率は0%以上5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは0%以上3%以下であり、最も好ましくは0%以上1%以下である。ボイドの面積比率が上記範囲より大きいと、フィルムのヤング率、破断伸度等の機械特性が低下し、熱収縮率も大きくなるので注意が必要である。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の向上のためフィルム長手方向および幅方向に延伸したフィルムであること、即ち、二軸延伸フィルムであることを要する（以下、長手方向を縦方向、幅方向を横方向ということがある）。フィルムの延伸方法としては、例えば縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法、縦延伸と横延伸とを順に行う逐次二軸延伸法のほか、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸し、縦方向を高強度化する、いわゆる再縦延伸法、さらに横方向にも強度を付与したい場合、上記の再縦延伸を行った後、再度横方向に延伸するという再縦再横延伸法、フィルムの縦方向に2段以上延伸し、引き続き、フィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法が例示される。本発明の粒子を内包したフィルムを延伸した場合においても、粒子と基材であるポリマーとの間にボイドが出来ることがあるので、一方

10

15

20

25

処理等を行いボイドを低減することが好ましいが、この限りではない。

本発明では、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性向上の観点から、二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数は0.120以上、0.280未満の範囲であることが重要である。フィルムに配向を付与せず面配向係数が上記範囲より小さいと高いヤング率が得られなくなり、磁気記録フィルム用途などで要求を十分に満足できないことがある。また、配向を付与しすぎ、面配向係数が上記範囲より大きいと破断伸度が低下するため注意が必要である。特にポリエステルがエチレンテレフタレートを主成分とする場合、本発明の効果を顕著に得るためには面配向係数が0.165以上、0.200未満の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.175以上、0.190未満の範囲であり、最も好ましくは0.

178～0.190の範囲である。また、特にポリエステルがエチレンー2，6-ナフタレートの主成分とする場合において、本発明の効果を顕著に得るためには面配向係数が0.210以上、0.280未満の範囲であることがより好ましく、0.240以上、0.280未満の範囲がもっとも好ましい。

- 5 本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの固有粘度（IV）は0.55dl/g以上、2.0dl/g以下であることが本発明で目的とする特性および表面欠点、異物、表面粗大突起の低減、ならびに製膜性の観点から好ましい。好ましい固有粘度は、0.60～0.85dl/gの範囲であり、0.65～0.80dl/gの範囲が最も好ましい。固有粘度が0.55未満のフィルムは製膜時にフィルム破れが起こりやすく、安定に製膜することが困難である。固有粘度が2.0を越えるフィルムは溶融押出時に剪断発熱が大きくなり、熱分解・ゲル化物がフィルム中に増加し、高品質のフィルムが得られにくくなるので注意が必要である。

- 15 本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、用途、目的に応じて適宜決定できるが、0.5～300μmの範囲が好ましい。フィルムの厚みは、本発明の目的を達成する観点から、150μm未満がより好ましく、10μm未満がさらに好ましい。磁気記録材料用途では、1μm以上15μm以下、データ用塗布型磁気記録媒体用途では2μm以上10μm以下、データ用蒸着型磁気記録媒体用途では3μm以上9μm以下の範囲が好ましい。また、回路材料用途では、一般に10～300μmの厚みが好ましく用いられ、50～200μmがより好ましく、70～150μmがさらに好ましい。コンデンサー用途では、フィルムの厚みは0.5～15μmが好ましい。フィルム厚みがこの範囲にあると、絶縁破壊電圧および誘電特性に優れたフィルムとなるからである。また、感熱転写リボン用途では、フィルム厚みは1～6μmが好ましく、2～4μmがより好ましい。
- 25 フィルム厚みがこの範囲にあると、印字する際のしわがなく、印字むらやインクの過転写を生じることなく、高精細な印刷が可能となるからである。製版、磁気記録カード、ICカード用フィルムでは、フィルム厚みは30～150μmが好ましく、より好ましくは70～125μmである。

本発明では、各種フィルム用途への展開、安定製膜の観点から、フィルムの長

手方向の厚みむらは、15%未満であることが好ましい。フィルムの厚みむらは、10%未満であることがより好ましく、8%未満がさらに好ましく、6%未満が最も好ましい。

5 本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは長手方向および幅方向のヤング率の合計が9 GPa、好ましくは12 GPa以上であることが、磁気記録媒体などの各種用途において好ましく、35 GPa以下であることがフィルムの製膜性の観点から好ましい。より好ましくは、14 GPa以上32 GPa以下であり、最も好ましくは15 GPa以上30 GPa以下である。

10 本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの破断伸度は、長手方向および幅方向の破断伸度の合計が120%以上であることが表面欠点、異物、表面粗大突起の低減および製膜安定性の観点から好ましい。好ましいフィルムの破断伸度は150%以上であり、さらに好ましくは180%以上である。

15 本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、長手方向および／または幅方向の100℃における熱収縮率が、加工工程での熱履歴によるしわ発生を抑制するために0%以上が好ましく、磁気テープのトラックずれ等を抑制するために1.0%未満が好ましい。より好ましくは0～0.8%の範囲であり、最も好ましくは0～0.5%の範囲である。また、フィルムの長手方向および／または幅方向の150℃における熱収縮率が、0%以上1.5%未満であることが各種用途での取り扱いや加工時の歩留まり向上の観点から好ましく、より好ましくは0～0.8%の範囲であり、最も好ましくは0～0.5%の範囲である。

20 また、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、200℃における動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が0.4 GPa以上3.0 GPa未満であることが本発明において好ましい態様である。より好ましくは、0.6～2.0 GPaであり、最も好ましくは0.8～1.5 GPaである。200℃における動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が0.4 GPaよりも小さい場合、高温における熱寸法安定性、加工時の平面性が低下する。また、貯蔵弾性率が3.0 GPaを越えると溶融押出しが困難となり製膜性が低下する場合が多いので注意すべきである。

25 動的粘弾性測定は、セイコーインスツルメンツ社製DMS 6100によって、26℃から240℃まで昇温速度2℃/分で昇温した際の、周波数1 Hzで測定し

た貯蔵弾性率の値である。

本発明のフィルムは2層以上の積層フィルムであっても構わない。2層以上積層された積層フィルムの場合は、特に磁気記録媒体のベースフィルムの用途に応じて、磁気記録面となるフィルム面とその反対側の走行面の表面粗さを異なる設計にする方法として好適に用いることができる。

本発明に係るフィルムの製造法について二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの製造方法の具体例をポリエステルの場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

本発明で用いるポリエステル樹脂は従来より知られている方法により製造されるものを用いることができる。また、所定のポリエステル樹脂に添加される遷移酸化物粒子は樹脂製造工程における重合前、重合中、重合後のいずれの段階で添加してもよいが、本発明で特定した粗大凝集物の範囲とするためには、例えば、PETやPENの場合は、①ベント式の二軸混練押出機によりスラリーの形を用いてポリマーと混練する方法、②原料として使用するジオール成分であるエチレングリコールなどに、スラリーの形で混合、分散せしめて添加する方法が好ましく用いられる。本発明においては、粒子を分散させたスラリーを二軸混練押出機中に添加しポリマーと混練する方法が最も好ましい。使用する二軸混練押出機のL/Dは25以上のものが好ましく、より好ましくは30以上である。また、ポリエステル樹脂の滞留時間は10秒以上90秒以下が好ましく、より好ましくは20秒以上80秒以下、さらに好ましくは30秒以上70秒以下である。この時、粒子の凝集を防ぐために、ポリエステル樹脂の種類に応じ公知の方法で粒子の表面処理剤を使用してもよい。表面処理剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物塩などのアニオン系界面活性剤、ポリオキシフェノールエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ステアリン酸モノステアレートなどの非イオン性界面活性剤およびこれらの金属塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールなどの水溶性の合成高分子、ゼラチン、デンプンなどの水溶性の天然高分子、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性

の半合成高分子、シラン系やチタン系のカップリング剤、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびこれらの誘導体などのリン酸化合物などを用いることができる。これら表面処理剤を物理的に混合する方法は、例えばロールミル、高速回転式粉碎機、ジェットミル等の粉碎機、あるいはナウタミキサー、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー等の混合機を使用することができる。また、本発明の粒子をスラリー中に分散させる方法としては、ガラスビーズをメディアとして用いたメディア分散法が特に有効である。使用するガラスビーズは、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 径のものが好ましく、より好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 径であり、 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 径が粒子分散性の観点から最も好ましい。攪拌速度は、 $2000 \sim 8000 \text{rpm}$ が好ましく、より好ましくは $3000 \sim 7000 \text{rpm}$ であり、 $4000 \sim 6000 \text{rpm}$ が最も好ましい。攪拌時間は、 $1 \sim 9$ 時間が好ましく、より好ましくは $3 \sim 7$ 時間、最も好ましくは $4 \sim 6$ 時間である。また、メディアは、使用するスラリーと同体積量混合して分散させることが好ましい。スラリーは、水スラリー、エチレングリコールスラリーなど使用するポリマーおよび粒子の種類によって適宜選択できる。また、このとき表面処理剤をスラリー中に添加しメディア分散させることが本発明において最も好ましい。また、メディア分散後 $5 \mu\text{m}$ カットフィルターで濾過することが好ましく、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ カットフィルターであり、最も好ましくは $1 \mu\text{m}$ カットフィルターである。使用するフィルターは特に限定されないが、使用する粒子によって適宜選択することができる。

本発明に使用する遷移金属酸化物粒子は、樹脂に添加する前に熱水で洗浄した後、減圧下で乾燥する等の方法により、塩素含有量を低減しておくことが好ましい。

フィルム中における粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で粒子を高濃度で含有するマスターペレットを作っておき、この高濃度の粒子を含むマスターペレットを、製膜時に粒子などを実質的に含有しないポリマーで希釈する方法を用いるのが好ましい。

次に、これらの粒子を含有するポリエステル樹脂のペレットを必要に応じて十分に乾燥した後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは減圧下でポリエステル樹脂の融点以上の温度に加熱された押出機に供給する。使用する押出機

は、スクリー切断速度 ( $= \pi D N / (60 h)$  ;  $D$  : スクリュー直径 (cm)、 $N$  : スクリュー回転数 (rpm)、 $h$  : スクリュー計量部の溝深さ (cm)) は 50 ~ 1000 秒<sup>-1</sup> が好ましく、90 ~ 500 秒<sup>-1</sup> がより好ましい。さらに好ましくは 150 ~ 300 秒<sup>-1</sup> が熱可塑性樹脂の熱分解抑止および熱可塑性樹脂と粒子の分散性の観点から好ましい。また、熔融押出時に使用するスクリーはフルフライト、バリアフライトなど、いかなる形状のスクリーを使用してもよいが、熱可塑性樹脂および粒子の粒子分散性の促進と粗大凝集物を低減させる観点から、スクリーの長さ ( $L$ ) と直径 ( $D$ ) の比 ( $L/D$ ) は、20 以上、好ましくは 25 以上の各種ミキシング型スクリーを使用することが好ましい。ミキシング型スクリーとは、スクリー圧縮部、計量部またはこれらの中間の位置にミキシング部を有するスクリーであり、例えばフルーテッドバリア、ダルメージ、ユニメルト、多条ピンなどを有したスクリーが挙げられる。押出機は一軸でも二軸混練タイプのいずれでも良いが、高剪断・低発熱タイプのスクリーを使用することが有効で、一軸タイプの場合にはタンデム押出機も好ましく使用できる。また、ポリマーの吐出時間は、90 秒以上、6 分以下とするのが好ましく、より好ましくは、2 分以上、4 分以下である。次いで、熔融ポリマーを口金より押し出し、表面温度がポリエステル樹脂のガラス転移点以下のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。また、熔融押出機中で異物や変質ポリマーを除去するために各種フィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。フィルターの濾過精度は、使用する遷移金属酸化物粒子、および不活性粒子の粒径によって適宜選択することが好ましい。

また、フィルム表層に、球状の不活性粒子を含有した熱可塑性樹脂を積層する場合やそのほかの層を積層する場合は、それぞれのチップを十分乾燥させた後、2 台以上の熔融押出機に別々に供給し、2 個または目的とする数の多層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて合流させ、口金より多層のシートとして押し出し、表面温度が  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $60^{\circ}\text{C}$  のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、合流断面が矩形の合流ブロックを用いて積層する方法が、各種不活性粒子を含有した熱可塑性樹脂を薄く均一に積層するのに有効で



ある。また、これらのポリマー流路にスタティックミキサーまたはギヤポンプを設置する方法はフィルムの厚みムラを低減するのに有効である。

次に、この未延伸フィルムをフィルム長手方向および／または幅方向に延伸する。延伸方法としては、未延伸フィルムをロールやステンターを用い縦方向、横  
5 方向に逐次延伸する逐次二軸延伸法がある。また、未延伸フィルムをステンターを用い縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法は、逐次二軸延伸法に比べ工程が簡略化され、延伸破れが発生しにくいため有効である。さらに、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸する、再縦延伸法は、縦方向を高強度化するのにきわめて有効である。上記再縦延伸法に続けて、再度横方向に延  
10 伸する再縦再横延伸法は、横方向にもさらに強度を付与したい場合にきわめて有効である。また、フィルムの縦方向に２段以上延伸し、引き続きフィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法も本発明において用いることが可能である。

本発明において、例えば逐次二軸延伸法を用いる場合、長手方向の延伸の条件は特に限定されないが、延伸速度  $10000 \sim 150000\%$  / 分の速度で、延  
15 伸温度は、ポリエステル樹脂のガラス転移温度  $T_g$  以上、(ガラス転移温度  $+50^\circ\text{C}$ ) 以下の範囲が好ましく延伸倍率は  $2.5 \sim 10$  倍、さらには  $3.0 \sim 5$  倍の範囲が好ましい。本発明では、このように長手方向に延伸することにより一軸配向フィルムを得る。

ここで、ポリエステル樹脂と遷移金属酸化物粒子との組み合わせ等によっては、  
20 ボイドが生じ易くなるので、上記による方法で得られた一軸配向フィルムをテンター入り口において、ポリエステル樹脂の融点  $T_m$  以下、ガラス転移点  $T_g$  以上で熱処理することがフィルム中のボイド量を減少させるために好ましく、より好ましい熱処理温度は (ガラス転移点  $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) 以上 (融点  $T_m - 100^\circ\text{C}$ ) 以下である。

25 次に、幅方向の延伸は、公知のテンターを用いて、延伸温度を、ポリエステル樹脂のガラス転移温度  $T_g$  以上、(ガラス転移温度  $T_g + 80^\circ\text{C}$ ) 以下、より好ましくはポリエステル樹脂のガラス転移温度  $T_g$  以上、(ガラス転移温度  $T_g + 40^\circ\text{C}$ ) 以下の範囲とし、延伸倍率を  $2.0 \sim 10$  倍、より好ましくは  $2.5 \sim 5$  倍の範囲として行えばよい。その際の延伸速度は特に限定されないが、 $10$

00~50000%/分が好ましい。さらに、必要に応じてこの二軸配向フィルムを再度長手方向、幅方向の少なくとも一方向に延伸を行ってもよい。この場合、再度行う縦延伸は延伸温度をポリエステル樹脂の（ガラス転移温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）以上（ガラス転移温度 $+ 120^\circ\text{C}$ ）以下が好ましく、より好ましくは（ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ ）以上（ガラス転移温度 $+ 100^\circ\text{C}$ ）以下の範囲とし、  
5 延伸倍率は1.2~2.5倍が好ましく、1.2~1.7倍がより好ましい。また、その後に再度行う横延伸は延伸温度をポリエステル樹脂の（ガラス転移温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ ）以上（ガラス転移温度 $T_g + 150^\circ\text{C}$ ）以下とすることが好ましく、より好ましくは（ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ ）以上（ガラス転移温度 $+ 130^\circ\text{C}$ ）以下の範囲とし、延伸倍率は1.02~2倍の範囲が好ましく、1.1  
10 ~1.5倍の範囲がより好ましい。

次に、ボイド面積比率の低減や熱収縮率の低減等のために、必要に応じて熱処理を行う。熱処理条件としては、定長下、微延伸下、弛緩状態下のいずれかで、（熱可塑性樹脂の融点）~（熱可塑性樹脂の融点 $- 100^\circ\text{C}$ ）の範囲で0.5~  
15 60秒間行うことが好適である。

また、同時二軸延伸法により延伸する場合は、リニアモーターを利用した駆動方式によるテンターを用いて同時二軸延伸する方法が好ましい。同時二軸延伸の温度としては、ポリエステル樹脂のガラス転移温度 $T_g$ 以上、（ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ ）以下であることが好ましい。延伸温度がこの範囲を大きくはずれると、均一延伸が出来なくなり、厚みむらやフィルム破れが生じ好ましくない。  
20 延伸倍率は、縦方向、横方向それぞれ3~10倍とすればよい。延伸速度としては特に限定されないが、2000~50000%/分が好ましい。再延伸する場合においては、ボイド面積比率の低減や熱収縮率の低減等のために熱処理を行うことが好ましい。

25 このようにそれぞれの方法で二軸配向し熱処理を施したフィルムを、室温まで徐冷しワインダーにて巻き取る。冷却方法は、二段階以上に分けて室温まで徐冷するのが好ましい。この時、長手方向、幅方向に0.5~10%程度のリラックス処理を行うことは、熱寸法安定性を低減するのに有効である。冷却温度としては、一段目が（熱処理温度 $- 20^\circ\text{C}$ ）~（熱処理温度 $- 80^\circ\text{C}$ ）、二段目が（一

段目の冷却温度 $-30^{\circ}\text{C}$ ) $\sim$ (一段目の冷却温度 $-60^{\circ}\text{C}$ )の範囲が好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、磁気記録媒体、回路材料、コンデンサー、熱転写リボン、カード用として好ましく用いることができる。磁気記録媒体としては、デジタルビデオやデータストレージテープなど高密度磁気記録媒体として好ましく用いられるがこれらに限定されない。また、回路材料用としては、二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの少なくとも片表面に電気回路を有したフレキシブル回路基板(FPC)、多層回路基板、ビルドアップ回路基板、半導体パッケージ用フィルム(TAB)などの回路基板用途としてや、カバーレイなどの回路基板用保護フィルム用途として用いることができる。また、コンデンサー用としては、リード付きやリードなし(いわゆるチップコンデンサー)等のタイプのいずれであってもよいし、また、それらに限定されない。また、熱転写リボン用としては、感熱インク転写方式および感熱昇華転写方式などのいずれの転写方式にも用いられるが、感熱昇華方式の場合、ベースフィルムには高度の耐熱性が要求されるため、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムが好ましく用いられる。また、カード用としては、情報を記録できるカード、特に磁氣的、電氣的あるいは光学的に読みおよび/または書き可能なカード用途、および/またはエンボス加工により情報を記録し得るカード用途に適用できる。具体的には、接触型ICカード、ICチップおよびアンテナ回路がカード内に埋め込まれた非接触型ICカード、磁気ストライプカードなどの磁気カード、光カード等に好適に用いることができ、より具体的には、プリペイドカード、クレジットカード、バンキングカード、各種証明用カード、運転免許証用カード等を例示することができる。

物性の測定方法ならびに効果の評価方法

本発明で用いた特性値の測定法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

#### 25 (1) フィルムおよび熱可塑性樹脂の融点

セイコー電子工業(株)社製RDC-220ロボットDSCを用い、データ解析装置として、同社製ディスクセッションSSC/5200を用いて、サンプル5mgを採取し、室温から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $300^{\circ}\text{C}$ まで加熱していく過程で結晶の融解熱量のピーク温度から二軸配向フィルムの融点を測定した。その

後、サンプルを空気中に取り出して急冷し、再び室温から昇温速度  $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $300^{\circ}\text{C}$  まで昇温したときに現れる結晶の融解熱量のピーク温度から使用した樹脂の融点を測定した。

5 (2) フィルム中の遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径 (R1) および平均二次粒径 (R2)

フィルムからポリマーをプラズマ灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件は、ポリマーは灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、粒子画像をイメージアナライザーで処理する。SEMの倍率は、およそ、 $2000 \sim 100000$  倍、また、  
10 一回の測定視野は一辺がおおよそ  $10 \sim 50 \mu\text{m}$  となるよう適宜選択する。

観察箇所を変えて粒子数  $500$  個以上について、粒子の一次平均粒径 (R1)、平均二次粒径 (R2) を求める。

(3) フィルム中の粗大凝集物

光学顕微鏡を用い、明視野透過法にて、 $50 \sim 1000$  倍に拡大観察したフィルム表面写真を撮る。1回の測定視野の1辺がおおよそ  $50 \sim 100 \mu\text{m}$  となるよう適宜選択する。観察場所を変えて  $100$  視野以上について、 $3 \mu\text{m}$  以上の粗大凝集物の数を測定する。フィルム  $100 \text{ cm}^2$  あたり  $3 \mu\text{m}$  以上の粗大凝集物の数により、 $0 \sim 10$  個以下◎、 $11 \sim 20$  個○、 $21$  個  $\sim 30$  個△、 $30$  個より多い×とランク付けする。  
15

20 (4) フィルム中の粒子含有量

ポリマーを溶かして粒子を溶かさないう溶媒を適宜選択し、フィルムサンプル  $100 \text{ g}$  を該溶媒に溶解する。次に、このポリマー溶液を遠心分離器にかけ、粒子を分離する。さらにこの分離粒子に付着しているポリマーを該溶媒で溶解し、遠心分離する。このような操作を3回繰り返したのちに、残った粒子をアセトンで  
25 十分に洗浄する。こうして得られた粒子について重量を測定する。

また、溶媒に溶解しないポリマーの場合は、通常の蛍光X線分析法により測定した。また必要に応じて熱分解ガスクロマトグラフィーや赤外吸収、ラマン散乱、SEM-XMAなど利用して定量する。

(5) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から、下式で計算した値を用いた。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ であり、 $[\eta]$ は固有粘度、 $C$ は溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量(g/100ml、通常1.2)、 $K$ はハギンス定数(0.343とする)である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は[d1/g]で示す。

(6) フィルム中のボイドの面積比率：

フィルムをミクロトームで厚み方向に切断した断面について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、500～50,000倍に拡大観察した横断面写真を撮る。この横断面写真において、計100個以上のボイド部分をマーキングし、スキャナーにて断面写真を電子化したのち画像処理・計測ソフト“Image-Pro PLUS”を用い、ボイドの面積の和が、顕微鏡で観察した断面写真の面積に占める割合を計算し、%で表示する。

15 (7) 破れ頻度

製膜に伴うフィルム破れを観察して、次の基準で判定した。

◎：フィルム破れが皆無である場合

○：フィルム破れが極まれに生じる場合

△：フィルム破れが時々生じる場合

20 ×：フィルム破れが頻発する場合

(8) ヤング率および破断伸度：

ASTM-D882に規定された次の方法に従って、インストロンタイプの引張試験機(オリエンテック(株)製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”)を用いて測定した。幅10mmの試料フィルムを、試長間100mm、引張り速度200mm/分の条件で引っ張る。得られた張力-歪曲線の立上がりの接線の勾配からヤング率を求め、また、破断伸度を求める。測定は25℃、65%RHの雰囲気下で行う。

(9) 熱収縮率：

JIS C2318に従って、フィルム表面に、幅10mm、測定長約200

mmとなるように2本のラインを引き、この2本のライン間の距離を正確に測定しこれをL0とする。このフィルムサンプルを100℃あるいは150℃のオーブン中に30分間、無荷重下で放置した後、再び2本のライン間の距離を測定しこれをL1とし、下式により熱収縮率を求める。

5 
$$\text{熱収縮率}(\%) = \{ (L0 - L1) / L0 \} \times 100$$

(10) 面配向係数：

屈折率を、JIS K7105に指定された方法に従って、ナトリウムD線を光源として、(株)アタゴ製のアッペ屈折率計4型を用いて測定した。なお、23℃、65%RHにて測定した。その後、面配向係数を測定した各屈折率から次式より求めた。

10 
$$\text{面配向係数} = \{ (n_{MD} + n_{TD}) / 2 \} - n_{ZD}$$

$n_{MD}$ ：フィルム長手方向の屈折率

$n_{TD}$ ：フィルム幅方向の屈折率

$n_{ZD}$ ：フィルム厚み方向の屈折率

15 (11) 貯蔵弾性率

貯蔵弾性率を、ASTM D5026に指定された方法に従って、セイコーインスツルメンツ(株)製DMS6100を用い、周波数1Hzで、幅10mm×長さ20mmの試料について、昇温速度2℃/分で26℃から240℃まで昇温し、200℃における貯蔵弾性率を求めた。試料はフィルム長手方向について測定した。

20

(12) 磁気テープの電磁変換特性(C/N)

本発明のフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料および非磁性塗料をエクストルージョンコーターにより重層塗布(上層は磁性塗料で塗布厚0.1μm、非磁性下層の厚みは適宜変化させる)し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組成のバックコート層を形成した後、小型テストカレンダー装置(スチール/スチールロール、5段)で、温度：85℃、線圧：200kg/cmでカレンダー処理した後、70℃で、48時間キュアリングする。上記テープ原反を8mm幅にスリットし、パンケーキを作成する。次いで、このパンケーキから長さ200mm分を、カセットに組み込んでカセットテープとする。

25

このテープに、市販のHi8用VTR（ソニー（株）製 EV-BS3000）を用いて、7MHz + 1MHzのC/N（キャリア対ノイズ比）の測定を行う。このC/Nを市販のHi8用ビデオテープ（ソニー（株）製120分MP）と比較して、+3dB以上は○、+1以上+3dB未満は△、+1dB未満は×と判定する。○が望ましいが、△でも実用的には使用可能である。

5 (磁性塗料の組成)

	・強磁性金属粉末	:	100重量部
	・スルホン酸Na変成塩化ビニル共重合体	:	10重量部
	・スルホン酸Na変成ポリウレタン	:	10重量部
10	・ポリイソシアネート	:	5重量部
	・ステアリン酸	:	1.5重量部
	・オレイン酸	:	1重量部
	・カーボンブラック	:	1重量部
	・アルミナ	:	10重量部
15	・メチルエチルケトン	:	75重量部
	・シクロヘキサノン	:	75重量部
	・トルエン	:	75重量部

(非磁性下層塗料の組成)

	・酸化チタン	:	100重量部
20	・カーボンブラック	:	10重量部
	・スルホン酸Na変成塩化ビニル共重合体	:	10重量部
	・スルホン酸Na変成ポリウレタン	:	10重量部
	・メチルエチルケトン	:	30重量部
	・メチルイソブチルケトン	:	30重量部
25	・トルエン	:	30重量部

(バックコート組成)

	・カーボンブラック（平均粒径20nm）	:	95重量部
	・カーボンブラック（平均粒径280nm）	:	10重量部
	・αアルミナ	:	0.1重量部

- ・酸化亜鉛 : 0.3 重量部
- ・スルホン酸 Na 変成ポリウレタン : 20 重量部
- ・スルホン酸 Na 変成塩化ビニル共重合体 : 30 重量部
- ・シクロヘキサノン : 200 重量部
- 5 ・メチルエチルケトン : 300 重量部
- ・トルエン : 100 重量部

### (13) 高速削れ性

フィルムを幅 1 / 2 インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機を使用して、ガイドピン（表面粗度：Ra で 100 nm）上を走行させる（走行速度 250 m / 分、走行回数 1 パス、走行時間 5 分、巻き付け角：60°、走行張力：90 g）。この時、フィルムを走行させ終わった後のガイドピンを肉眼で観察し、白粉の付着が見られないものを○、白粉の付着が若干見られるものを△、白粉が多く付着しているものは×と判定する。○が望ましいが、△でも実用的には使用可能である。

### 15 (14) 磁気テープの走行耐久性および保存性

本発明のフィルムの表面に、下記組成の磁性塗料を塗布厚さ 2.0  $\mu$ m になるよう塗布し、磁気配向させ、乾燥させる。次いで反対面に下記組成のバックコート層を形成した後、カレンダー処理し、70℃で、48時間キュアリングする。上記テープ原反を 1 / 2 インチ幅にスリットし、磁気テープとして、長さ 670

20 m 分を、カセットに組み込んでカセットテープとする。

#### (磁性塗料の組成)

- ・強磁性金属粉末 : 100 重量部
- ・変成塩化ビニル共重合体 : 10 重量部
- ・変成ポリウレタン : 10 重量部
- 25 ・ポリイソシアネート : 5 重量部
- ・ステアリン酸 : 1.5 重量部
- ・オレイン酸 : 1 重量部
- ・カーボンブラック : 1 重量部
- ・アルミナ : 10 重量部



- ・メチルエチルケトン : 75 重量部
- ・シクロヘキサノン : 75 重量部
- ・トルエン : 75 重量部

(バックコート組成)

- 5   ・カーボンブラック（平均粒径 20 nm） : 95 重量部
- ・カーボンブラック（平均粒径 280 nm） : 10 重量部
- ・ $\alpha$  アルミナ : 0.1 重量部
- ・変成ポリウレタン : 20 重量部
- ・変成塩化ビニル共重合体 : 30 重量部
- 10   ・シクロヘキサノン : 200 重量部
- ・メチルエチルケトン : 300 重量部
- ・トルエン : 100 重量部

作成したカセットテープを、IBM製 Magstar 3590 MODEL B1A Tape Drive を用い、100 時間走行させ、次の基準でテープの走行耐久性を評価する。○が合格品である。

○：テープ端面の伸び、折れ曲がりがなく、削れ跡が見られない。

△：テープ端面の伸び、折れ曲がりがないが、一部削れ跡が見られる。

×：テープ端面の一部が伸び、ワカメ状の変形が見られ、削れ跡が見られる。

- また、上記作成したカセットテープを IBM 製 Magstar 3590 MODEL B1A Tape Drive に、データを読み込んだ後、カセットテープを 60℃、80%RH の雰囲気中に 100 時間保存した後、データを再生して次の基準で、テープの保存性を評価する。○が合格品である。

○：トラックずれもなく、正常に再生した。

△：テープ幅に異常が無いが、一部に読みとり不可が見られる。

- 25   ×：テープ幅に変化があり、読みとり不可が見られる。

(15) 回路材料としての寸法安定性

JIS C 6472 に記載の銅貼りポリイミドフィルムのフィルム側と本発明のフィルムを汎用塩化ビニル系樹脂と可塑剤からなる接着剤により貼り合わせて、温度 165℃、圧力 30 kg/cm<sup>2</sup>、時間 30 分の条件でロールを用いて圧着

する。試料寸法を  $25\text{ cm} \times 25\text{ cm}$  とし、定盤上に置いた状態で4隅のカール状態を観測し、4隅の反り量 (mm) の平均値を求めて、下記の基準に従って評価した。◎と○が合格である。

◎ : 反り量が  $5\text{ mm}$  未満

5 ○ : 反り量が  $5\text{ mm}$  以上、 $10\text{ mm}$  未満

× : 反り量が  $10\text{ mm}$  以上

(16) コンデンサー用特性評価

#### A. 絶縁抵抗

30 mm 幅で  $1.5\text{ mm}$  幅のマーヅンを有する左右対称のアルミ蒸着フィルム1対を重ね、 $1.5\text{ }\mu\text{F}$  の容量となる長さに巻回する。この巻回物を  $140^\circ\text{C}$ 、 $70\text{ kg/cm}^2$  の圧力で10分間プレスして成形する。両端面にメタリコンを溶射して電極とし、リード線を取り付けてコンデンサーサンプルとする。次いで、ここで作成した  $1.5\text{ }\mu\text{F}$  のコンデンサーサンプル1000個を、 $23^\circ\text{C}$ 、 $65\%$  RHの雰囲気下においてYHP社製の超絶縁抵抗計4329Aにて印加電圧500V、1分値の条件で測定し、絶縁抵抗が  $5000\text{ M}\Omega$  未満のコンデンサーサンプルを不良品として、以下の基準で判定する。なお、本発明においては、◎、○、△が合格品である。

◎ : 不良品が10個未満

○ : 不良品が10個以上20個未満

20 △ : 不良品が20個以上50個未満

× : 不良品が50個以上

#### B. 絶縁破壊電圧

JIS-C-2318に記載の方法に準じて、ただし、金属蒸着を施していないフィルムを試験片として用いて次のように評価する。

25 適当な大きさの金属製平板の上に、ゴムショア硬さ約60度、厚さ約2 mmのゴム板を一枚敷き、その上に厚さ約  $6\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔を10枚重ねたものを下部電極とし、約50 gの重さで周辺に約1 mmの丸みを持った径8 mmの底面が平滑で傷のない黄銅製円柱を上部電極とする。

次いで、下記の2つの条件下でテストを行い、室温および高温での絶縁破壊電

5 圧を測定する。まず、各雰囲気下に48時間以上放置した後、上部電極と下部電極の間に試験片をはさみこみ、各雰囲気中で両電極間に直流電源により直流電圧を印加し、該直流電圧を1秒間に100Vの速さで0Vから絶縁破壊するまで上昇させる。試料50個に対し試験を行い、絶縁破壊電圧を試験片の厚みで除したものの平均値を求め、その値が条件1では400V/ $\mu\text{m}$ 以上、条件2では350V/ $\mu\text{m}$ 以上を合格(○)とする。

条件1 : 温度20 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度65 $\pm$ 5%

条件2 : 温度125 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度65 $\pm$ 5%

(17) 熱転写リボンの印字性

10 本発明の二軸配向フィルムに下記組成の熱転写インクを、塗布厚みが3.5 $\mu\text{m}$ になるようにホットメルトコーターで融着防止層とは反対面に塗工し、熱転写リボンを作成する。

(熱転写インクの組成)

カルナウバワックス	: 60.6重量%
15 マイクロクリスタリンワックス	: 18.2重量%
酢酸ビニル・エチレン共重合体	: 0.1重量%
カーボンブラック	: 21.1重量%

作成した熱転写リボンについて、オークス社製のバーコードプリンター(BC-8)で黒ベタを印字して、印字性を評価する。○が合格品である。

20 ○: 鮮明に印字。

△: 印字にピッチずれが生じる。

×: リボンにしわが入り、印字が乱れる。

××: ホットメルト塗工時にフィルムにしわが入り、熱転写インクが均一に塗布できない。

25 (18) ICカード用のアンテナ基板としての用途適性

平均粒径5 $\mu\text{m}$ 、扁平度10の銀粉20gとフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製、商標UCAR PKHC)6.7gのブチルカルビトール溶液(樹脂濃度33%)を乳鉢に入れて混合し、B型粘度計でシェアレートが毎分240mmのときに粘度が10万センチポイズになるように、適宜ブチルカルビトールを

追加し、印刷アンテナ回路用導電ペーストを得た。

次いで、このペーストを、スクリーン印刷機を用いて、本発明のフィルム（厚み  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、幅  $54\text{ mm}$ 、長さ  $86\text{ mm}$ 、両面をコロナ放電処理）にコイル状（ $20$ ターン、長さ  $280\text{ cm}$ 、回路幅の設計値  $400\text{ }\mu\text{m}$ 、回路スペースの設計値  $250\text{ }\mu\text{m}$ ）に印刷し、その後、一旦  $100^{\circ}\text{C}$  で予備乾燥した後、 $150^{\circ}\text{C}$  で本乾燥して、印刷アンテナ回路を形成した印刷基板を得た。

その後、さらに厚さ  $250\text{ }\mu\text{m}$  のチップ（IC、コンデンサー）を異方導電フィルム（日立化成工業（株）製、AC-8301）を用いて、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ kg/cm}^2$  で印刷アンテナ回路に接続し、チップと印刷アンテナ回路を形成した印刷基板を得た。

ここで得た印刷基板の回路とチップの接続部分を観察し、下記の基準で判定した。

○：ICまわりで回路のつぶれ、断線が全くない。

△：ICまわりの回路の変形、若干のつぶれが見られる。

15 ×：ICまわりで回路がつぶれて断線している。

#### 実施例

次に本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 実施例 1

ポリエステル樹脂として用いたポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸ジメチル  $194$  重量部とエチレングリコール  $124$  重量部に、酢酸マグネシウム  $4$  水塩  $0.1$  重量部を加え、 $140\sim 230^{\circ}\text{C}$  でメタノールを留出しながらエステル交換反応を行った。次いで、リン酸トリメチル  $0.05$  重量部のエチレングリコール溶液、および三酸化アンチモン  $0.05$  重量部を加え  $5$  分間攪拌した後、低重合体を  $30\text{ rpm}$  で攪拌しながら、反応系を  $230^{\circ}\text{C}$  から  $290^{\circ}\text{C}$  まで徐々に昇温するとともに、圧力を  $0.1\text{ kPa}$  まで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに  $60$  分とした。 $3$  時間重合反応させ所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻して重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングして固有粘度  $0.68$  のポリエチレンテレフタレートペレットを得た。遷移金属酸化物粒子として平均一次粒径（ $R1$ ）が  $3$

0 nmの酸化第二銅を用い、PET 99重量%に酸化第二銅1重量%を配合し、295℃に加熱されたベント式の二軸混練押出機に供給し、滞留時間30秒にて熔融押出しを行い、酸化第二銅粒子を1重量%配合するポリマーチップ（ポリマーA）を得た。

- 5 このポリマーAを、熔融押出機を用いて280℃で押し出し、口金から表面温度25℃のキャストドラム上に静電荷を印加させながら密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。

- この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に延伸温度95℃で3.3倍延伸し、その後テンター予熱ゾーンにて緊張下で150℃の熱処理を0.5秒間行なった。続いてテンターを用いて幅方向に温度95℃で3.6倍延伸し、さらに、このフィルムをロール式延伸機で長手方向に延伸温度135℃で1.7倍に再延伸し、さらにテンターを用いて幅方向に延伸温度190℃で1.3倍再延伸した。さらに、定長下で雰囲気温度210℃にて2秒間熱処理し、冷却ゾーンにて150℃で3%リラックスを施しながら1秒間処理し、100℃で2%リラックスを施しながら3秒間徐冷し、厚み6 $\mu$ m、フィルムIV0.60の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。
- 10
- 15

この二軸配向ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

## 実施例2

- 20 ガラスビーズ（50 $\mu$ m）を水と同体積量加え、酸化第二銅粒子を添加して攪拌分散（攪拌速度：3000rpm、攪拌時間：4時間）させた。攪拌後、ガラスビーズを取り除いて、酸化銅粒子の水スラリーを作成した。このスラリーを1 $\mu$ mカットフィルターで濾過し粗粒を取り除いた。得られた酸化銅水スラリーの濃度を測定したところ、4wt%であった。これを実施例1と同様にして得られたPET 99重量%に酸化第二銅を1重量%となるよう295℃に加熱されたベント式のL/D=30の二軸混練押出機にスラリーを添加して、滞留時間30秒にて熔融押しし、酸化第二銅を1重量%配合するポリマーチップ（ポリマーB）を得た。得られたポリマーBを剪断速度200秒<sup>-1</sup>、L/D=28の熔融押出機を用いて、280℃、ポリマーの吐出時間3分で押し出し、口金から表面温度
- 25

25℃のキャストドラム上に静電荷を印加させながら密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。次いで、実施例1と同様に延伸して厚み6 $\mu$ m、フィルムIV0.62の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

- 5 この二軸配向ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、実施例1と比較してフィルム中に存在する酸化第二銅粒子の分散性が優れており耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

#### 実施例3

- 10 実施例2で酸化第二銅粒子の表面処理剤としてドデシルベンゼンスルホン酸リチウムを添加する以外は実施例2と同様にフィルムを得た。得られたフィルムは、厚み6 $\mu$ m、フィルムIV0.65であり、表1に示したとおり、実施例2よりもさらにフィルム中に存在する酸化第二銅粒子の分散性が優れており、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

#### 実施例4

- 15 酸化第二銅粒子の添加量を5重量%と変更した以外は実施例1と同様にして厚み6 $\mu$ m、フィルムIV0.58のフィルムを得た。ここで得られたフィルムは、粒子の添加量が5wt%であるにも関わらず、実施例1と比較して耐熱性、熱寸法安定性および機械特性の向上効果が同等であった。

#### 実施例5

- 20 ポリエステル樹脂を通常の方法により得られたIV0.68のポリエチレンナフタレート（以下PENと称す）に変更し、熔融押出温度を300℃に変更した以外は実施例1と同様にして未延伸フィルムを作製した。

- 25 この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に延伸温度135℃で4.0倍延伸し、その後テンター予熱ゾーンにて緊張下で170℃の熱処理を0.5秒間行った。続いてテンターを用いて幅方向に温度140℃で4.0倍延伸し、さらに、このフィルムをロール式延伸機で長手方向に延伸温度170℃で1.55倍に再延伸し、さらにテンターを用いて幅方向に延伸温度210℃で1.2倍再延伸した。さらに、定長下で雰囲気温度230℃にて2秒間熱処理し、冷却ゾーンにてリラックス率5%にて150℃で1秒間、100℃で3秒間徐冷した以外は、実施例1と同様に延伸、熱処理して厚み6 $\mu$ m、フィルムIV0.63の

二軸配向フィルムを得た。

#### 実施例 6

平均一次粒径が 40 nm の黄酸化鉄を使用した以外は実施例 1 と同様にして厚み 6  $\mu$ m、フィルム I V O . 5 9 のフィルムを得た。

5

10

15

20

25

表 1

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6		
			単位								
5	フィルム成分	ポリエステル樹脂			P E T	P E T	P E T	P E T	P E N	P E T	
		粒子	主たる成分			酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	黄酸化 鉄
			平均一次粒径		n m	30	30	30	30	30	40
			平均二次粒径		n m	170	65	60	230	170	180
			含有率		重量%	1	1	1	5	1	1
10	製膜	全延伸倍率		M D	倍	5.6	5.6	5.6	5.6	6.2	5.6
				T D	倍	4.6	4.6	4.6	4.6	4.8	4.6
		熱処理			有	有	有	有	有	有	
		破れ			○	◎	◎	○～△	○	○	
15	フィルムの物性	フィルム融点		℃	258	263	264	258	269	258	
		樹脂融点		℃	255	255	255	255	265	255	
		ボイドの面積比率		%	1	1	1	1	1	1	
		面配向係数			0.178	0.181	0.181	0.180	0.275	0.180	
		粗大凝集物			○	◎	◎	○	○	○	
20		ヤング率		M D	GPa	7.5	8.4	8.5	8.0	9.5	7.5
				T D	GPa	7.0	7.3	7.5	7.0	7.5	6.5
		破断伸度		M D	%	45	50	50	30	60	50
				T D	%	120	130	130	100	120	80
25		熱収縮率 100℃		M D	%	1.0	0.3	0.2	1.0	0.2	1.0
				T D	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		熱収縮率 150℃		M D	%	1.5	0.5	0.3	1.5	0.5	1.5
				T D	%	0.2	0.1	0.0	0.3	0.0	0.5
		貯蔵弾性率		M D	GPa	0.5	1.1	1.2	0.6	0.5	0.4

注) M D : フィルム長手方向、 T D : フィルム幅方向

粒子の平均粒径 R : フィルム中の粒子の平均粒径



## 実施例 7

東レ（株）製の線状PPS樹脂（ライトンT1881）を用いて、これに、添加剤としてサイロイド300を0.12重量%、およびステアリン酸カルシウム0.05重量%を用いる以外は実施例2と同様にポリマーチップを得た。これを  
5 実施例2と同様の溶融押出機に供給し、310℃で溶融させた後、10μ以上の異物をカットする濾過箱を通過させて、リップ幅1200ミリ、リップ間隙1.5mmのTダイ口金からフィルム状に押出した。このようにして押出された溶融フィルムに静電荷を印加させて、表面温度25℃のキャストリングドラム（直径800mm）に密着冷却固化させた。得られたフィルムを、加熱ロール群からな  
10 る長手方向延伸機に供給し、フィルム温度100℃で3.5倍延伸し、続いてテンターを用いて幅方向に100℃で4.0倍延伸し、さらに230℃で5秒間熱処理をしてテンタ幅方向に8%リラックスして、端部エッジカットした後に厚さ6μmの二軸配向PPSフィルムを得た。

得られた二軸延伸PPSフィルムは、表2に示したとおり、粒子分散性に優れ、  
15 耐熱性、熱寸法安定性および機械特性に優れた特性を有していた。

## 実施例 8

長手方向に延伸した後、テンター予熱ゾーンにて熱処理を行わなかった以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムはボイドが増加し、製膜安定性が低下した。また、実施例1と比較して機械特性  
20 が低下した。

## 実施例 9

長手方向に延伸した後、テンター予熱ゾーンにて熱処理を行わなかった以外は実施例5と同様にしてフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムはボイドが増加し、製膜安定性が低下した。また、実施例1と比較して機械特性  
25 が低下した。

## 実施例 10

実施例2と同様にして未延伸フィルムを作製した後、長手方向の延伸倍率を3.5倍、幅方向の延伸倍率を4.5倍に変更し、またその後の長手方向、幅方向への再延伸を行わなかった以外は実施例1と同様にして厚み6μmのフィルムを得

た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは粒子分散性に優れ、耐熱性、機械特性および寸法安定性に優れた特性を有していた。

#### 比較例 1

酸化銅粒子を含有させなかったこと以外は実施例 1 と同様にして厚み 6  $\mu\text{m}$ 、  
5 フィルム I V O . 6 5 のフィルムを得た。

#### 比較例 2

酸化銅粒子を配合させなかったこと以外は実施例 5 と同様にして厚み 6  $\mu\text{m}$ 、  
10 フィルム I V O . 6 5 のフィルムを得た。

10

15

20

25

表 2

				単位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	
5	フィルム成分	ポリエステル樹脂			P P S	P E T	P E N	P E T	P E T	P E N	
		粒子	主たる成分			酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	酸化銅 (Ⅱ)	—	—
			平均一次粒径		n m	30	30	30	30	—	—
			平均二次粒径		n m	70	170	170	70	—	—
			含有率		重量	1	1	1	1	—	—
10	製膜	全延伸倍率		M D	倍	3.5	5.6	6.2	3.5	5.6	6.2
				T D	倍	4.0	4.6	4.8	4.5	4.6	4.8
		熱処理			有	無	無	有	有	有	
		破れ			◎	△	△	◎	◎	◎	
15	フィルムの物性	フィルム融点		℃	290	258	269	258	255	265	
		樹脂融点		℃	276	255	265	255	255	265	
		ボイドの面積比率		%	1	5	5	1	—	—	
		面配向係数			—	0.178	0.250	0.169	0.175	0.260	
		粗大凝集物			◎	○	○	○	—	—	
ヤング率		M D	GPa	4.5	7.0	8.5	5.0	7.0	8.5		
		T D	GPa	5.3	6.5	7.0	6.5	4.5	6.5		
破断伸度		M D	%	90	65	60	120	60	50		
		T D	%	70	70	70	95	100	100		
熱収縮率 100℃		M D	%	0.5	1.3	0.5	0.5	1.0	0.2		
		T D	%	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0		
熱収縮率 150℃		M D	%	0.8	1.8	0.8	0.9	3.5	2.0		
		T D	%	0.3	0.0	0.0	0.5	1.5	0.5		
25		貯蔵弾性率		M D	GPa	0.7	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4

注) M D : フィルム長手方向、 T D : フィルム幅方向

粒子の平均粒径 R : フィルム中の粒子の平均粒径

## 比較例 3

平均一次粒径が 200 nm の酸化第二銅粒子を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして厚み 6  $\mu$ m、フィルム IVO. 60 のフィルムを得た。

## 比較例 4

- 5 酸化第二銅粒子を配合させなかったこと以外は実施例 7 と同様にして厚み 6  $\mu$ m のフィルムを得た。

## 比較例 5

酸化第二銅粒子を配合させなかったこと以外は実施例 10 と同様にして厚み 6  $\mu$ m、フィルム IVO. 60 のフィルムを得た。

- 10 比較例 6

粒子として平均一次粒径が 50 nm のアルミナ粒子を使用し、実施例 1 と同様にして厚み 6  $\mu$ m、フィルム IVO. 58 のフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム中でアルミナ粒子が凝集体となって存在し、実施例 1 と比較して製膜安定性に欠け、ヤング率が低く、さらにボイドの面積比

15 率が大きく、破断伸度が小さかった。

## 比較例 7

- 実施例 1 で使用した酸化第二銅粒子を 10 wt % 配合する以外は実施例 1 と同様にして厚み 6  $\mu$ m、フィルム IVO. 55 のフィルムを得た。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム中で粒子が凝集体となって存在し、実施例
- 20 1 と比較して製膜安定性に欠け、ヤング率が低く、さらにボイドの面積比率が大きく、破断伸度が小さかった。また熱寸法安定性も劣っていた。

表 3

				比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	
			単位						
フィルム成分	ポリエステル樹脂				P E T	P P S	P E T	P E T	P E T
	粒子	主たる成分			酸化銅 (Ⅱ)	—	—	アルミナ	酸化銅 (Ⅱ)
		平均一次粒径		n m	200	—	—	50	30
		平均二次粒径		n m	1000	—	—	500	1350
		含有率		重量%	1	—	—	1	10
製膜	全延伸倍率		M D	倍	5.6	3.5	3.5	5.6	5.6
			T D	倍	4.6	4.0	4.5	4.6	4.6
	熱処理			有	有	有	有	有	
	破れ			△～×	○	◎	×	×	
フィルムの物性	フィルム融点		℃	255	276	255	255	255	
	樹脂融点		℃	255	276	255	255	255	
	ボイドの面積比率		%	2	—	—	15	20	
	面配向係数			0.175	—	0.165	0.175	0.170	
	粗大凝集物			×	—	—	×	×	
	ヤング率	M D	GPa	7.0	4.0	4.5	7.0	7.0	
		T D	GPa	5.5	4.2	6.0	4.5	4.2	
	破断伸度	M D	%	40	60	120	35	40	
		T D	%	60	50	90	55	50	
	熱収縮率 100℃	M D	%	1.2	2.0	1.2	1.7	2.0	
		T D	%	0.0	1.0	1.0	0.0	0.8	
	熱収縮率 150℃	M D	%	3.0	4.0	3.0	2.5	5.0	
		T D	%	1.0	2.0	1.0	0.5	2.0	
	貯蔵弾性率		M D	GPa	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3

注) M D : フィルム長手方向、 T D : フィルム幅方向

粒子の平均粒径 R : フィルム中の粒子の平均粒径

## 実施例 1 1

平均粒径  $0.07\ \mu\text{m}$  の球状シリカ粒子  $0.40$  重量% を配合する以外は、実施例 2 と同様の方法にて酸化第二銅粒子を  $1$  重量% 配合するポリマーチップ

(I) を得た。また、平均粒径  $0.3\ \mu\text{m}$  の球状架橋ポリスチレン粒子  $0.5$  重量% と平均粒径  $0.8\ \mu\text{m}$  の球状架橋ポリスチレン粒子  $0.025$  重量% を配合する以外は、実施例 2 と同様の方法にて酸化第二銅粒子を  $1$  重量% 配合するポリマーチップ (II) を得た。

次いで、押出機 A、B 2 台を用い、押出機 A が磁性面、押出機 B が走行面を形成するように積層フィルムを作成した。 $280^\circ\text{C}$  に加熱された押出機 A には、ポリマーチップ (I) を  $180^\circ\text{C}$  で 3 時間減圧乾燥した後に供給し、一方、同じく  $280^\circ\text{C}$  に加熱された押出機 B には、ポリマーチップ (II) を  $180^\circ\text{C}$  で 3 時間減圧乾燥した後に供給し、繊維焼結ステンレス金属フィルター ( $5\ \mu\text{m}$  カット) 内を通過させた後、T ダイ中で合流させた (積層比 I / II =  $10 / 1$ )。その後、表面温度  $25^\circ\text{C}$  のキャスティングドラム上に静電気により密着させて冷却固化し、積層未延伸フィルムを得た。

次いで、ここで得られたフィルム実施例 2 と同様に延伸し、厚み  $6.0\ \mu\text{m}$  の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

得られたフィルムの磁気テープ特性を表 4 に示す。酸化第二銅を配合する本実施例のフィルムは、PET 単独からなる比較例 8 のフィルムと比較して、強度、熱寸法安定性に優れ、走行耐久性、保存安定性、高速削れ性などの磁気テープ特性の点ではるかに優れていた。

## 比較例 8

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例 1 1 と同様にしてフィルムを得た。この二軸配向ポリエステルフィルムは、表 4 に示すように、実施例 1 1 と比較し、強度、熱寸法安定性、および走行耐久性、保存安定性、高速削れ性、電磁変換特性などの磁気テープ特性に劣っていた。

表 4

	高速削れ性	電磁変換特性	走行耐久性	保存安定性
実施例 1 1	○	○	○	○
比較例 8	×	△	×	×

5

## 実施例 1 2

実施例 1 0 と同様の方法で厚み 1 0 0  $\mu$  m の二軸配向フィルムを得た。厚み調整は押出機の吐出量を調整して行った。得られたフィルムについて、前記記載の方法で回路材料用としての実用特性を評価したところ、表 5 に示すように、P E T 単独からなる比較例 9 のフィルムと比較してフィルム回路材料用として非常に優れた特性を有していた。

10

## 比較例 9

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例 1 2 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムについて、実施例 1 2 と同様の方法で回路材料用としての実用特性を評価したところ、表 5 に示すように実施例 1 2 のフィルムよりも反りが大きく回路材料用として劣った特性を有していた。

15

表 5

	反り
実施例 1 2	◎
比較例 9	×

20

## 実施例 1 3

実施例 1 0 と同様の方法で厚み 3 . 5  $\mu$  m の二軸配向フィルムを得た。厚み調整は押出機の吐出量を調整して行った。得られたフィルムについて、コンデンサー用としての実用特性を評価したところ、表 6 に示すように、P E T 単独からなる比較例 1 0 のフィルムと比較して、本実施例のフィルムはコンデンサー用として非常に優れた特性を有していた。

25

## 比較例 1 0

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例 1 3 と同様にしてフィルムを得た。

得られたフィルムについて、コンデンサー用としての実用特性を評価したところ、表 6 に示すように、実施例 13 のフィルムよりも耐熱性の点で劣ったものであった。

表 6

	絶縁破壊電圧	
	20℃、65%RH	125℃、65%RH
実施例 13	○	○
比較例 10	×	×

## 10 実施例 14

実施例 2 で得られた PET 中に平均粒径 0.3  $\mu\text{m}$  の凝集シリカ粒子 0.25 重量%を配合する以外は実施例 2 と同様に酸化第二銅配合ポリマーチップを得た。このポリマーチップを実施例 2 と同様にして得た未延伸フィルムの片面に、融着防止層として下記組成の塗剤を乾燥後の塗布厚みが 0.5  $\mu\text{m}$  になるようにグラビアコーターで塗工した。

(塗剤の組成)

アクリル酸エステル	: 14.0 重量%
アミノ変性シリコーン	: 5.9 重量%
イソシアネート	: 0.1 重量%
水	: 80.0 重量%

その後、実施例 10 と同様に延伸して厚さ 3.5  $\mu\text{m}$  の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。このフィルムに加工を施して、熱転写リボン用としての実用特性を評価したところ、表 7 に示すように、PET 単独からなる比較例 11 のフィルムと比較し、感熱転写リボンとして非常に優れた特性を有していた。

## 25 比較例 11

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例 14 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムについて、熱転写リボンとしての実用特性を評価したところ、表 7 に示すとおり、PET 単独からなる本比較例のフィルムは、印字シワが入り易く、熱転写リボン用として使えないものであった。



表 7

	印字性
実施例 1 4	○
比較例 1 1	×

5

## 実施例 1 5

実施例 1 0 のフィルムを用いて、I C カードを作成した例を示す。

まず実施例 1 0 と同様の方法で厚み  $50\ \mu\text{m}$  および  $100\ \mu\text{m}$  の二軸配向フィルムを得た。厚み調整は押出機の吐出量を調整して行った。

10

まず、ここで得た厚み  $50\ \mu\text{m}$  および  $100\ \mu\text{m}$  フィルムをカードサイズ（幅  $54\ \text{mm}$ 、長さ  $86\ \text{mm}$ ）に切った。次いで、厚さ  $50\ \mu\text{m}$  の二軸配向フィルムを使用し、前記の記載に従って、チップと印刷アンテナ回路を形成した印刷基板を作成した。

15

一方、もう一枚の厚さ  $50\ \mu\text{m}$  の二軸配向フィルム（幅  $54\ \text{mm}$ 、長さ  $86\ \text{mm}$ ）を使用し、上記印刷基板と重ね合わせた場合にチップが露出するように上記印刷基板のチップ形成部分から、幅方向および長さ方向に  $100\ \mu\text{m}$  ずつ広くくり抜いたフィルム A を作成した。

20

次いで、このフィルム A の両面をコロナ放電処理した後、粘着剤を  $25\ \mu\text{m}$  形成させ、前記印刷基板に対してチップが露出するように重ね合わせた。その後、両面をコロナ放電処理し、粘着剤を  $25\ \mu\text{m}$  形成させた、厚み  $100\ \mu\text{m}$  のカード状フィルム B を 2 枚作成し、フィルム B をフィルム A を貼り合わせた印刷基板の上下に重ね合わせ、その後、この多層積層体をロール温度が  $120^\circ\text{C}$  のラミネーターでラミネートして、厚み約  $520\ \mu\text{m}$  の厚みの I C カードを作成した。ここで得たカードは、カールがなく、平面性が良好であり、カードとしての外観に

25

優れたものであった。また、カード内部のアンテナ基板にも全く変形がなく、チップの潰れやチップと回路の接続部分の断線もなかった。結果を表 8 に示す。

## 比較例 1 2

酸化第二銅を配合させなかった以外は実施例 1 5 と同様にしてフィルムを得た。次いで実施例 1 5 と同様にして I C カードを作成した。得られたカードは、カー

ルが激しく、平面性が悪化しており、カードとしての外観に劣ったものであった。また、カード内部のアンテナ基板においても変形が見られ、チップと回路の接続部分の断線が見られた。結果を表 8 に示す。

表 8

	I C カード用アンテナ基板
実施例 1 5	○
比較例 1 2	×

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、耐熱性、熱寸法安定性および機械特性が共に優れた二軸配向熱可塑性樹脂フィルムとすることができる。従って、本発明の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムは、磁気記録媒体用、回路材料用、コンデンサ用、熱転写リボン用、カード用などの各種工業材料用フィルムとして広く活用が可能である。

## 請求の範囲

1. 遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点を使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高いことを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

2. 遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの示差走査熱量計 (DSC) 測定による 1st run の融解熱量のピーク温度 (融点  $T_1$ ) および 2nd run の融解熱量のピーク温度 (融点  $T_2$ ) の差が下記式 (1) を満足することを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

$$2^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \leq 30^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

3. 遷移金属酸化物粒子が配合された熱可塑性樹脂からなる二軸配向熱可塑性樹脂フィルムであって、該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの融点を使用する熱可塑性樹脂の融点よりも高く、かつ該二軸配向熱可塑性樹脂フィルムの示差走査熱量計 (DSC) 測定による 1st run の融解熱量のピーク温度 (融点  $T_1$ ) および 2nd run の融解熱量のピーク温度 (融点  $T_2$ ) の差が下記式 (1) を満足することを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

$$2^{\circ}\text{C} \leq T_1 - T_2 \leq 30^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

4. 熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンの中から選ばれる少なくとも 1 種を主たる成分とする樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

5. 熱可塑性樹脂がポリエステルを主たる成分とする樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

6. 遷移金属酸化物粒子が配合されたポリエステルからなり、面配向係数が0.120以上、0.280未満であることを特徴とする二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
- 5 7. 遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が3～120nmであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
8. 遷移金属酸化物粒子の平均二次粒径が3～250nmであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
- 10 9. エチレンナフタレートの主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなり、面配向係数が0.210以上、0.280未満であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
- 15 10. エチレンテレフタレートの主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなり、面配向係数が0.165～0.200であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
11. 遷移金属酸化物粒子の含有量が0.01～5重量%である請求項1～1
- 20 0のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
12. 遷移金属酸化物粒子を構成する主たる成分が酸化銅である請求項1～11のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
- 25 13. フィルム中のボイドの面積比率が0%以上、5%以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。
14. フィルムの長手方向および幅方向のヤング率の合計が9GPa以上、35GPa以下である請求項1～13のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フ

イルム。

15. フィルムの厚みが  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

5

16. フィルム中に存在する  $3\text{ }\mu\text{m}$  以上の粗大凝集物が  $30\text{ 個}/100\text{ cm}^2$  以下である請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

10

17. フィルムの  $200^\circ\text{C}$  における動的粘弾性測定における貯蔵弾性率が  $0.4\text{ GPa}$  以上  $1.5\text{ GPa}$  未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

15

18. フィルムの  $100^\circ\text{C}$  における熱収縮率が  $0\%$  以上  $1.0\%$  未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

20

19. フィルムの  $150^\circ\text{C}$  における熱収縮率が  $0\%$  以上  $1.5\%$  未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルム。

20. 前記請求項 1 ～ 19 項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする磁気記録媒体。

25

21. 前記請求項 1 ～ 19 項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする回路材料。

22. 前記請求項 1 ～ 19 項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とするコンデンサー。

23. 前記請求項1～19項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とする熱転写リボン。

24. 前記請求項1～19項記載の二軸配向熱可塑性樹脂フィルムを用いることを特徴とするカード。

10

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00076

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, G11B5/73, H05K1/03, H01G4/18, B41M5/26,  
B42D15/10//C08L67:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, G11B5/73, H05K1/03, H01G4/18, B41M5/26,  
B42D15/10, C08L67/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 94/13483 A1 (Hoechst AG.), 23 June, 1994 (23.06.94), Claims; page 6, lines 3 to 13; page 10, lines 6 to 26 & JP 8-504467 A Page 10, lines 13 to 20; page 14, line 14 to page 15, line 5 & EP 674587 A1	1-8, 11, 13-19, 20 9, 10, 12, 21-24
X A	WO 94/13482 A1 (Hoechst AG.), 23 June, 1994 (23.06.94), Claims; page 10, lines 1 to 19 & JP 8-504691 A Page 12, line 19 to page 13, line 8 & EP 674586 A1	1-8, 11, 13-19, 22, 23 9, 10, 12, 20, 21, 24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 April, 2003 (14.04.03)

Date of mailing of the international search report  
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00076

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-25187 A (Teijin Ltd.), 27 January, 1995 (27.01.95),	1-10, 13-19, 21, 24
A	Claims; page 2, Par. Nos. [0009] to [0010]; pages 2 to 3, Par. Nos. [0012] to [0013]; page 3, Par. No. [0017]; page 4, example 2 (Family: none)	11, 12, 20, 22, 23
A	JP 2000-143820 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims; pages 3 to 4, Par. Nos. [0018] to [0019]; page 4, Par. No. [0022] (Family: none)	1-24



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J5/18 G11B5/73 H05K1/03 H01G4/18 B41M 5/26  
B42D15/10 // C08L67:02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J5/18 G11B5/73 H05K1/03 H01G4/18 B41M 5/26  
B42D15/10 C08L67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 94/13483 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1994. 06. 23, 特許請求の範囲, 第6頁第3-13行, 第10頁第6-26行&JP 8-504467 A, 第10頁第13-20行, 第14頁第14行-第15頁第5行&EP 674587 A1	1-8, 11, 13-19, 20 9, 10, 12, 21-24
X A	WO 94/13482 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1994. 06. 23, 特許請求の範囲, 第10頁第1-19行&JP 8-504691 A, 第12頁第19行-第13頁第8行&EP 674586 A1	1-8, 11, 13-19, 22, 23 9, 10, 12, 20, 21, 24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 04. 03

国際調査報告の発送日

30. 04. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 7-25187 A (帝人株式会社) 1995. 01. 27, 特許請求の範囲, 第2頁【0009】-【0010】, 第2-3頁 【0012】-【0013】, 第3頁【0017】, 第4頁実施例 2 (ファミリーなし)	1-10, 13-19, 21, 24 11, 12, 20, 22, 23
A	JP 2000-143820 A (旭化成工業株式会社) 200 0. 05. 26, 特許請求の範囲, 第3-4頁【0018】-【0 019】, 第4頁【0022】 (ファミリーなし)	1-24